

|                            |      |        |     |        |
|----------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51) Int. Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| B22F 3/10                  | D    |        |     |        |
| C22C 1/05                  | A    |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-279073

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 10 月19日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 石渡 裕

神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地

株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 伊藤 義康

神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地

株式会社東芝京浜事業所内

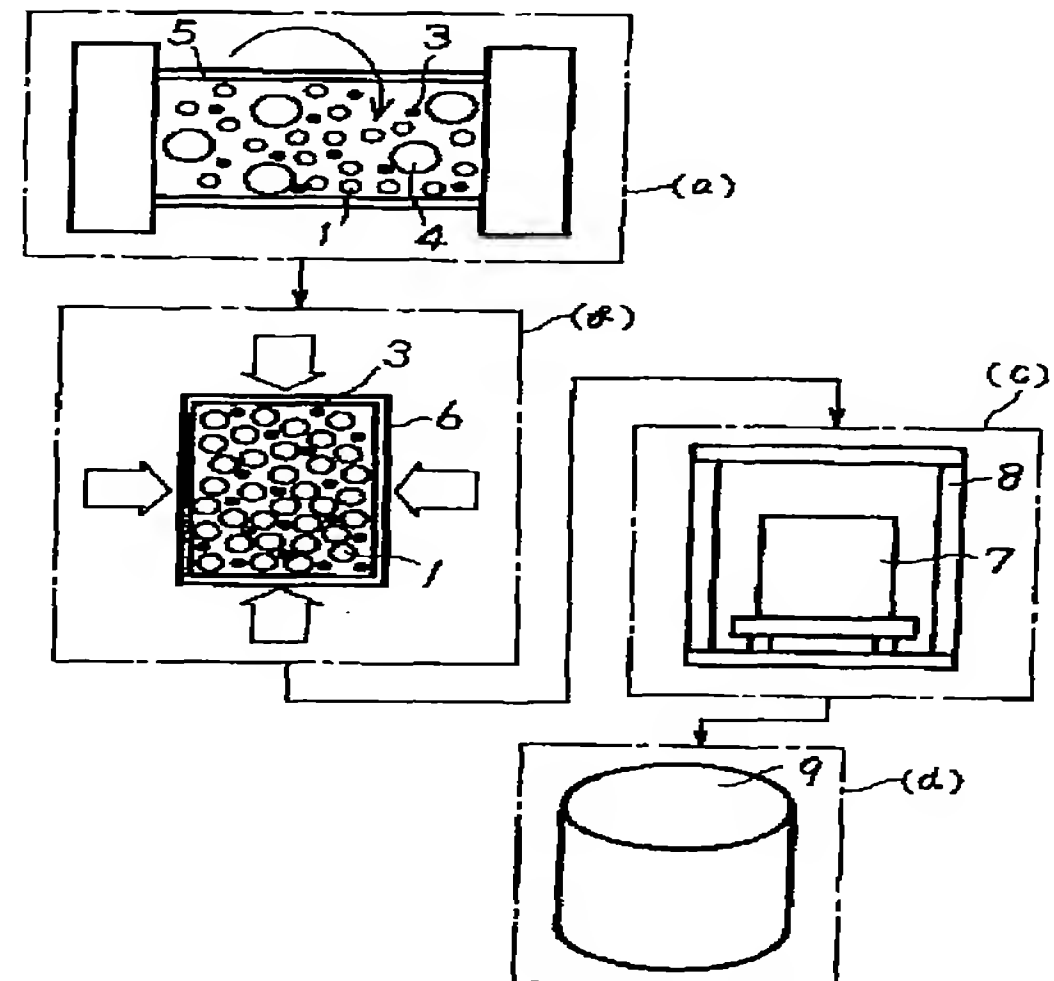
(74) 代理人 弁理士 則近 憲佑

(54) 【発明の名称】 金属材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、緻密かつ高強度、高耐食性の焼結金属部材を塑性加工やH I P処理といった後処理を施さず、低コストで得られる金属材料の製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明は、金属粉末中にこれら金属粉末よりも酸化物生成標準自由エネルギーが低い酸化物微粒子をその化学量論組成よりも酸素濃度が低い状態で均一に分散させた後、焼結させることにより真密度に近い緻密で、高強度の焼結体を得ることを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粉末焼結により金属部材を製造する方法において、マトリクスとなるマトリクス金属粉末と前記マトリクス金属粉末よりも酸化物生成自由エネルギーが小さい金属酸化物粉末を化学量論組成よりも酸素量が低い状態で混合後、焼結することを特徴とする金属材料の製造方法。

【請求項 2】 前記マトリクス金属粉末と前記金属酸化物粉末を混合後、前記金属酸化物粉末が化学量論組成よりも酸素量が低くなるような温度で加熱後、再度、前記金属酸化物粉末が焼結する温度で加熱することを特徴とする請求項 1 記載の金属材料の製造方法。

【請求項 3】 前記マトリクス金属粉末として粒径が 10  $\mu\text{m}$  以下の W、Mo、Ta、Nb、Cr、Co、Re、Fe、Ni、Cu 及びこれらを主成分とする合金であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の金属材料の製造方法。

【請求項 4】 前記金属酸化物粉末として粒径が 2  $\mu\text{m}$  以下の Y、Sc、Nd、Gd、Th、Dy、Er、Ce、Lu、Ho、Al、Tm、Zr、Hf、Ca、Mg を主成分とする酸化物であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の金属材料の製造方法。

【請求項 5】 前記金属酸化物粉末の添加量が 0.5～30 体積％であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の金属材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、常圧焼結で高密度、高強度の焼結部材である金属材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】タングステン (W)、モリブデン (Mo)、レニウム (Re) およびそれらの合金は 2000℃ 以上の融点を有し、主に電子部品、電極材、フィラメント材として従来用いられてきたが、近年、その優れた高温強度、耐食性に注目され構造用材料としての用途が期待されている。しかし、W、Mo、Re は融点が非常に高く、かつ、加工性が悪いため、通常の溶解＋加工（塑性加工、機械加工）といった方法で製品を作ることは困難であった。したがって、一般には粉末焼結法により各種部材を製造しているのが現状である。

【0003】図 7 に一般的な粉末焼結法による金属部材の製造工程を示す。まず、第 1 工程 (a) において、金属粉末をラバー 6 の中に充填し加圧成形により金属粉末 1 を固める。その後、第 2 工程 (b) においてこの加圧成形体 7 を電気炉 8 内で 10～20 時間程度加熱、焼結を行い、第 3 工程 (c) にて焼結体 9 を得る。

【0004】しかし、このような方法で得られる焼結体の相対密度はせいぜい 90% 程度しかなく、その内部には多数の気孔が残留している。これら金属焼結体の強度や耐食性等の特性は密度に大きく依存することが知られて

おり、焼結体内部の気孔は強度を著しく低下させたり、内部の気孔に腐食性溶液やガスが浸透し耐食性を著しく害することが多々ある。従って焼結体本来の特性を十分引出すためには緻密な焼結体を得ることが不可欠である。一般に緻密な焼結体はより高い温度で焼結することにより得られるが、焼結温度が高すぎると結晶粒が粗大化し強度が低下し脆くなるという問題がある。したがって、通常は熱間圧延、熱間鍛造といった塑性加工により高密度化を計っているのが現状であるが、このような方法では棒材、板材等の単純な形状しか製造することができないという欠点もある。

【0005】さらに、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu) といった汎用性の金属材料においても、粉末焼結により実製品に近い形状 (near-net shape) で製品を製造する技術が進歩しているが、上記 W、Mo、Re などの高融点金属の場合と同じように、焼結のみでは緻密で強度の高い焼結体を得ることができず、構造材料として使用するには至ってはいない。

【0006】近年、このような焼結部材の緻密化方法として、焼結後に高温・高圧の HIP 処理 (Hot Isostatic Pressing) を施すことが有効であると報告されている。しかし、HIP 処理により焼結体を緻密化するためには焼結体を金属またはガラス製の容器に真空封入する“キャニング”という作業が必要であり製造コストの著しい上昇を招く。さらに、大形・重量部材の製造については装置の容量的な制約があり、必ずしも全ての焼結部材に適用することは困難である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上のように焼結金属部材の強度、耐食性等を向上させるためには焼結時にできるだけ真密度近くまで緻密化させることが必要であるが、単に焼結温度を上げて 90% 程度の相対密度が限界であった。

【0008】発明者らはこの焼結時に真密度近くまで緻密化しない原因は金属粉末表面の酸化皮膜によるものであることが分かった。すなわち、焼結時の金属粉末の緻密化は粉末表面での金属原子の拡散によるものであり、金属粉末表面に安定な酸化皮膜が存在している部分ではこの表面拡散が阻害され、焼結が進行していくためである。一般に、このような金属粉末表面の酸化皮膜の除去方法としては焼結前の金属粉末の還元処理や真空または水素雰囲気のような還元性雰囲気での金属粉末を焼結する方法が用いられている。しかし、この方法では焼結体表面付近の酸化皮膜は還元できるが、焼結体内部の酸化皮膜を完全に還元することはできず、焼結体内部には多量の酸化物が残留していることが確認されている。したがって、焼結体内部の酸化物を完全に還元、除去することができれば、従来よりも低い焼結温度で緻密な焼結部材が得られる。さらに、焼結温度の低温化により焼結過程における金属結晶粒の粗大化も抑制されるので微細な組

織が得られ、耐食性の向上と共に著しい向上が期待できる。

【0 0 0 9】本発明の目的は、緻密かつ高強度、高耐食性の焼結金属部材を塑性加工やH I P処理といった後処理を施さず、低コストで得られる金属材料の製造方法を提供することにある。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属粉末中にこれら金属粉末よりも酸化物生成標準自由エネルギーが低い酸化物微粒子をその化学量論組成よりも酸素濃度が低い状態で均一に分散させた後、焼結させることにより真密度に近い緻密で、高強度の焼結体を得ることを特徴としている。

【0 0 1 1】

【作用】したがって、焼結過程で焼結体内部の酸化物を完全に還元、除去するので、従来よりも低い焼結温度で緻密な焼結部材が得られる。また、焼結温度の低温化により焼結過程における金属結晶粒の粗大化も抑制されるので微細な組織が得られる。

【0 0 1 2】

【実施例】以下、本発明の一実施例を説明する。まず、真密度に近い緻密で、高強度の焼結体を得るためには、焼結体中に残留する酸化物を除去する必要がある。すなわち、焼結過程において金属粉末表面に形成されている酸化皮膜を完全に除去する必要がある。一方、金属及びその酸化物の間には温度の関数として標準生成自由エネルギーが存在する。図 1 は代表的な金属酸化物標準生成自由エネルギー曲線を示している。同図において直線の上部領域では金属が安定で、下部領域では酸化物が安定であることを示している。したがって、酸化物標準生成自由エネルギーの高い金属 A と酸化物標準生成自由エネルギーの低い金属 B が存在している場合には金属 B の酸化物の方が熱力学的に安定であり、金属 A の酸化物と金属 B が共存している状態で加熱した場合には、金属 A の酸化物が金属 B により還元され、金属 A と金属 B の酸化物に置き代わることが予想される。しかし、金属 B を金属の状態で混入した場合には完全に酸化されず、不純物としてマトリクス金属中に固溶または在留し焼結体の特性を低下させる可能性があるため、金属 A の粉末中に直接金属 B の粉末を添加することは必ずしも好ましくない。

【0 0 1 3】一方、金属酸化物を還元性雰囲気中で加熱した場合には酸化物中の酸素が一部還元され、例えばアルミ酸化物の場合には $Al_2O_3$ から $Al_2O_{3-x}$ 、というように化学量論組成から酸素原子が欠乏した状態になる。このような酸素原子が欠乏した状態の金属酸化物は熱力学的に不安定であり、大気中で加熱することにより大気中の酸素と容易に結合し、化学量論組成に戻る事が確認されている。また、金属酸化物は金属粉末と異なり、たとえ化学量論組成からずれていても概して金属粉

末とは反応せず安定であり、マトリクス金属中に分散させることにより逆に結晶粒の粗大化を抑制し、機械的特性を向上させることが期待できる。

【0 0 1 4】この現象を利用して、図 2 に示すように表面が酸化皮膜 1 で覆われた金属粉末 2 の中に金属粉末 2 よりも酸化物標準生成自由エネルギーの低い金属酸化物粒子 3 を化学量論組成から酸素原子が欠乏した状態で微細に分散させた後焼結させることにより、金属酸化物粒子 3 が化学量論組成に戻る過程で周囲の金属粉末表面の酸化皮膜を還元し、金属粉末の焼結を促進することができ。その結果、図 3 に示すように、金属粉末は容易に拡散、焼結し緻密化すると共に、その結晶粒界には微細な金属酸化物粒子 3 が存在した組織を有する焼結体を得られる。また、効率よく酸化皮膜を還元し、かつ、機械的特性を向上させるという観点から、金属酸化物粒子 3 は出来るだけ酸化物標準生成自由エネルギーが低く、かつ、その形状及び分布は微細かつ均一であることが必要である。

【0 0 1 5】図 4 に示すように真空中で加熱することにより化学量論組成から酸素原子が欠乏した状態の酸化イットリウム粉末 3 とタングステン粉末 1 をセラミック製ボール 4 と共に容器 5 の中に入れ、容器 5 を回転させる ( a ) 。その結果、容器 5 内のセラミック製ボール 4 の自由落下運動により脆い酸化イットリウム粉末 3 はセラミック製ボール 4 の衝突による衝撃により粉砕されると共に金属タングステン粉末 1 中に分散される。その際、上述のように酸化イットリウム粉末 3 は出来るだけ細かい方がよく、直径  $0.1\mu m$  以下まで粉砕させることが好ましい。その後、酸化イットリウム 3 と金属タングステン粉末 1 の混合粉末をゴム製容器内に充填し、約 2000 気圧の圧力で加圧成形し ( b ) 、この加圧成形体 7 を真空炉 8 中で焼結する ( c ) 。このようにして、ほぼ真密度に近い緻密な焼結体 9 を得る ( d ) 。

【0 0 1 6】なお、タングステンのように焼結温度が高い金属粉末の場合には、化学量論組成の酸化イットリウム粉末とタングステン粉末を粉砕・混合後加圧成形し、タングステン粉末があまり焼結しないような低温で加熱することにより酸化イットリウム粉末の還元処理を施した後、再度、タングステン粉末が焼結するような高温で焼結する製造工程でも同じような効果が得られる。

【0 0 1 7】このような方法で製作した微細な酸化イットリウムを分散させたタングステンはその焼結過程において金属タングステン粉末中に微細に分散された、化学量論組成から酸素原子が欠乏した状態の酸化イットリウム粉末の還元作用により、金属タングステン粉末表面のタングステン酸化物が還元される。その結果、酸化イットリウム粉末を添加しない場合に比べてタングステン粉末の焼結性が著しく向上し、常圧焼結のみでほぼ真密度のタングステン焼結体を得ることができる。また、従来方法に比べて焼結温度の低温化が可能であり、結晶粒界に

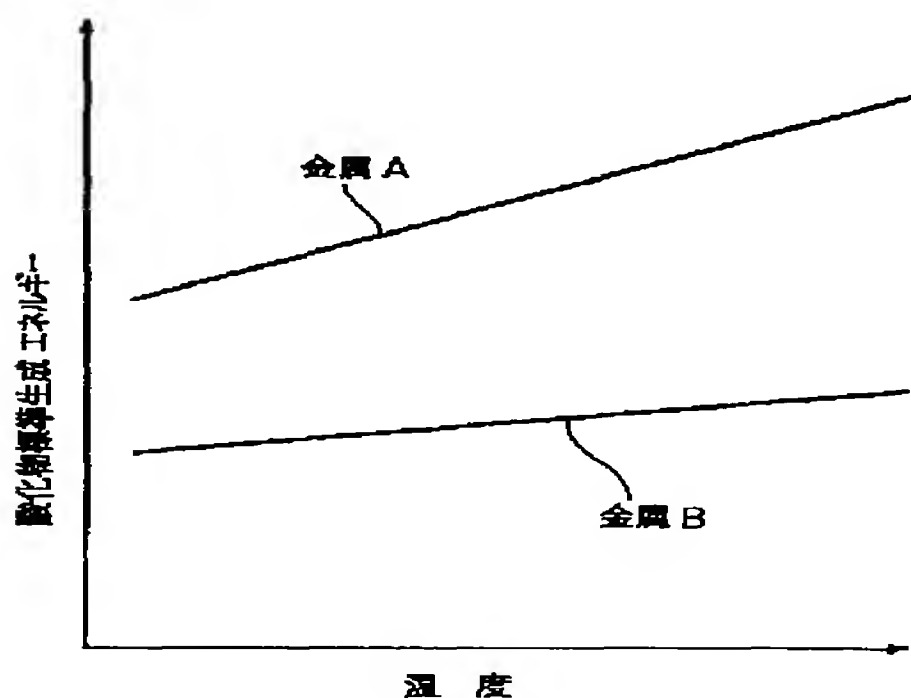
配した酸化イットリウム粉末のピン止め効果と重畳され、微細結晶粒の焼結体を得られる。

【0018】このような方法によりタングステン粉末中に酸化イットリウム粉末を5 Vol. %添加した場合（実施例I）と、10 Vol. %添加した場合（実施例II）との焼結後の相対密度を焼結温度に対してプロットした結果を図5に示す。また、同図には比較材として酸化イットリウム粉末を添加しなかった場合（従来方法）も併せて示す。

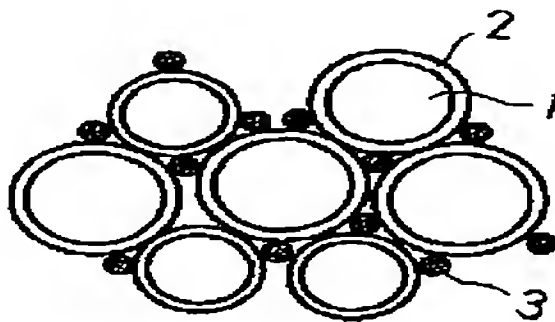
【0019】図5からいずれの場合も焼結温度が高くなるにつれ焼結体の相対密度は上昇する傾向にあるが、酸化イットリウム粉末を添加しない従来方法では2200℃という高温で焼結してもせいぜい93%の相対密度しか得られなかったが、本発明によれば従来方法よりも400℃も低い焼結温度で相対密度が99%を超える焼結体を得られる。また、実施例Iと実施例IIの比較では、酸化イットリウム粉末の添加量が多い実施例IIの方が同じ焼結温度でも高い相対密度が得られている。焼結後の相対密度に及ぼす酸化イットリウム粉末の添加量についてはタングステン粉末の粒径や酸化の程度また材料の組合せにより変化するが、このような化学量論組成からずれたセラミック粉末の焼結性向上効果は0.5体積%の添加でも確認されている。また、逆に酸化イットリウム粉末の大量添加は確かに金属粉末の焼結性を向上させるが、強度が低下するので30体積%以下に抑えることが好ましい。

【0020】図6には5体積%の酸化イットリウム粉末を添加したタングステン焼結体（実施例I）と酸化イットリウム粉末を添加しないタングステン焼結体（実施例

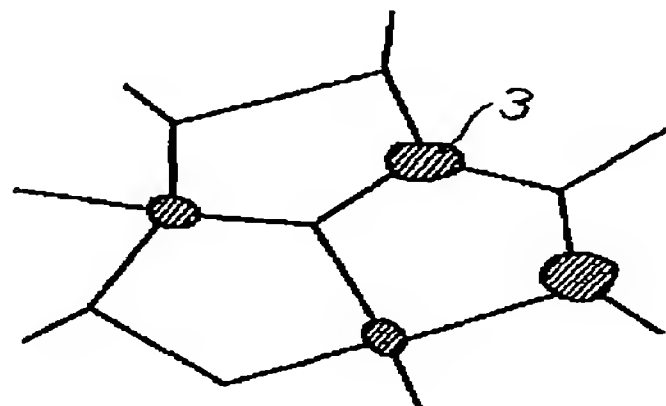
【図1】



【図2】



【図3】



II) の室温における4点曲げ強さを示す。同図より、本発明により酸化イットリウム粉末を添加したタングステン焼結体の4点曲げ強さは50~60kgf/mm<sup>2</sup>と酸化イットリウム粉末を添加しない従来方法により製作したタングステン焼結体の2~3倍の値を示しており、これは主として緻密化と焼結温度の低温化及び酸化イットリウム粒子のピン止め効果による結晶粒の微細化によるものである。

【0021】

10 【発明の効果】以上のように本発明によれば、緻密かつ高強度、高耐食性の高融点金属部材を塑性加工やHIP処理といった後処理を施さず、near-net shapeの状態で、かつ、低コストで得られる製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】代表的な金属の酸化物標準自由エネルギーを示す特性図

【図2】酸化皮膜で覆われた金属粉末に金属酸化物粒子を分散させた状態を示す説明図

20 【図3】図2のものを焼結させた状態を示す説明図

【図4】本発明の一実施例を示す工程図

【図5】本発明の相対密度特性を示す特性図

【図6】本発明の4点曲げ特性を示す特性図

【図7】従来例を示す工程図

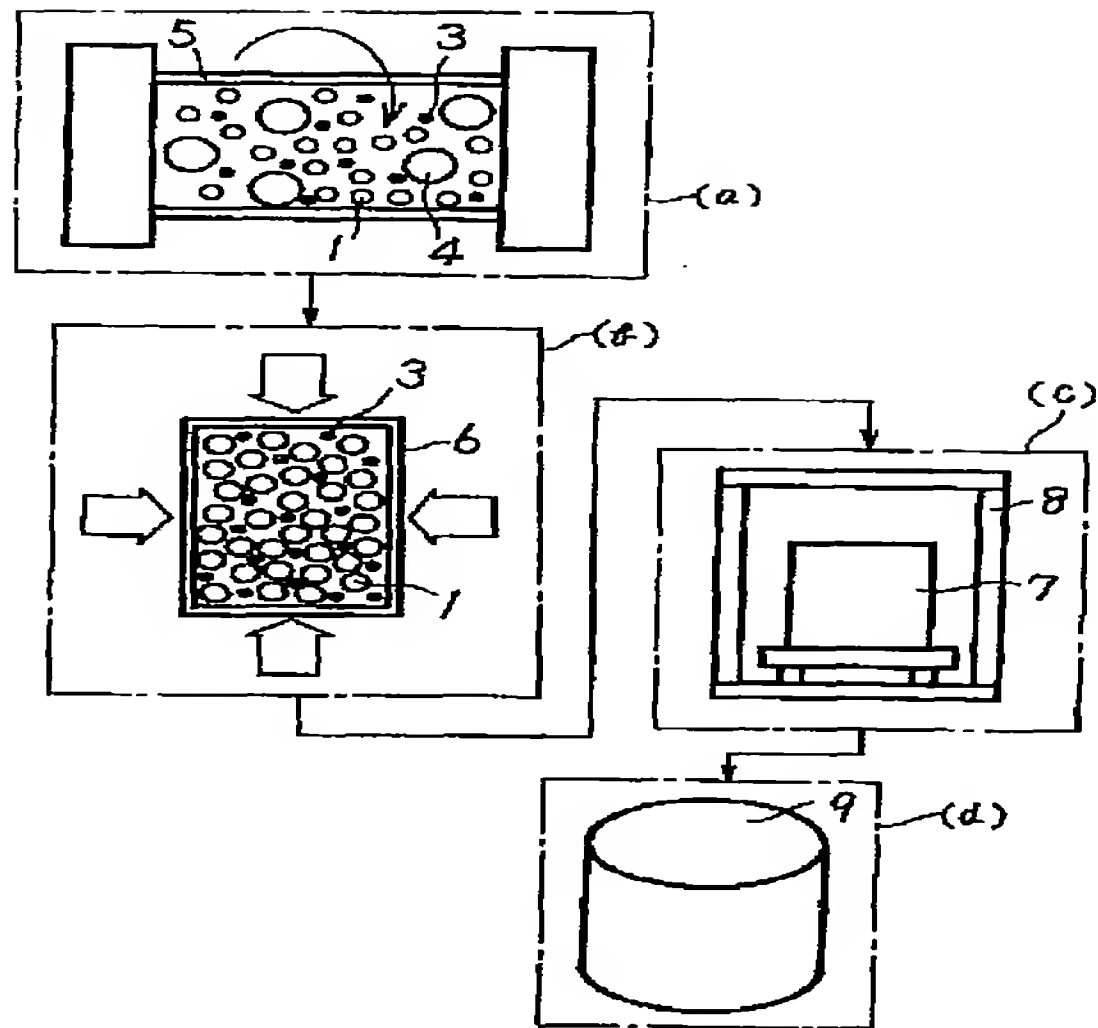
【符号の説明】

1…金属粉末

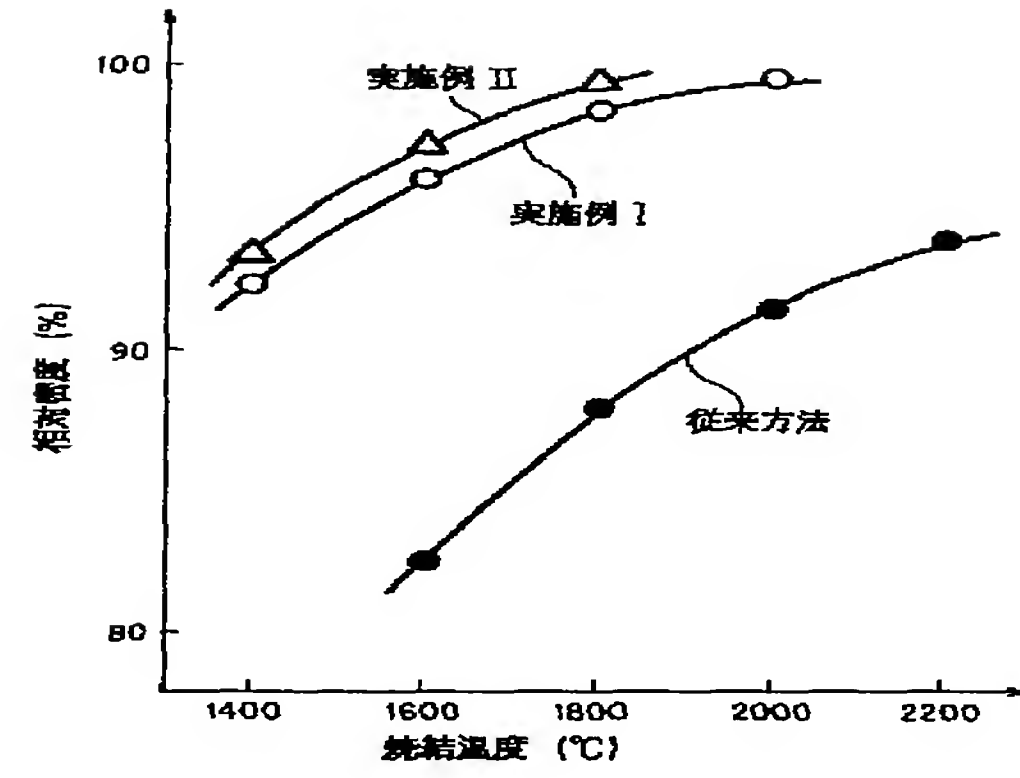
2…酸化皮膜

3…金属酸化物粒子

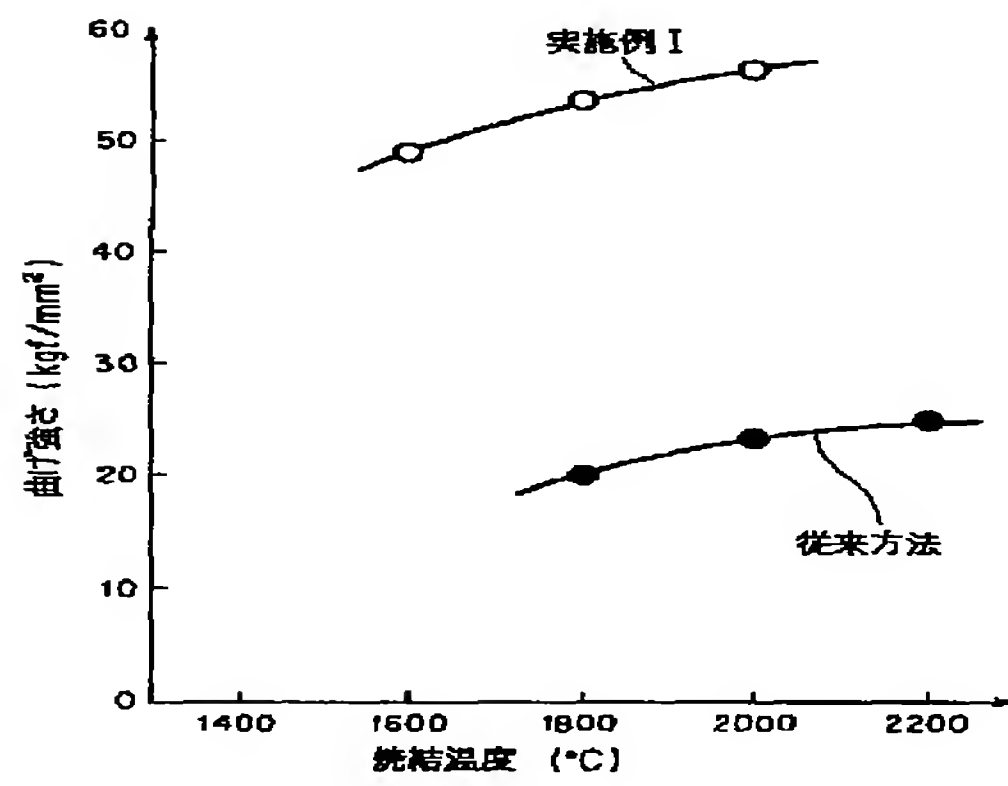
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

